

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-128713

(43)Date of publication of application : 08.05.2003

(51)Int.Cl.

C08F 2/44
C08F 2/48
C09D 4/00
G02B 1/10
G02B 5/23
G02C 7/10
// C09D 5/00

(21)Application number : 2001-319944

(71)Applicant : TOKUYAMA CORP

(22)Date of filing : 17.10.2001

(72)Inventor : MOMOTA JUNJI
KUWABARA EIKO

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable composition suitable as a coating material having excellent adhesivity to a substrate of an eyeglass lens, etc., and having good stability even by storing in a one-pack state.

SOLUTION: The curable composition contains a photo-base generation compound e.g. an oxime derivative such as o-phenylacetylacetophenoxime and a carbamic acid derivative such as 2-oxy-1,2-diphenylethyl-N-cyclohexylcarbamate, a radically polymerizable monomer having epoxy group such as glycidyl methacrylate and a photochromic compound such as a chromene compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-128713

(P2003-128713A)

(43) 公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード*(参考)
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	B 2 H 0 0 6
	2/48		2 H 0 4 8
C 0 9 D 4/00		C 0 9 D 4/00	2 K 0 0 9
G 0 2 B 1/10		G 0 2 B 5/23	4 J 0 1 1
	5/23	G 0 2 C 7/10	4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-319944(P2001-319944)

(22) 出願日 平成13年10月17日(2001. 10. 17)

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 百田 潤二

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(72) 発明者 桑原 栄子

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 眼鏡レンズ等の基材との密着性に優れたコーティング材として好適に使用でき、かつ、一液にて保存しても良好な安定性を得られる硬化性組成物を得る。

【解決手段】 0-フェニルアセチルアセトフェノンオキシムのようなオキシム誘導体や2-オキシ-1, 2-ジフェニルエチル N-シクロヘキシルカーバメートのようなカルバミン酸誘導体等の光塩基発生化合物、グリシジルメタアクリレート等のエポキシ基を有するラジカル重合性単量体、及びクロメン化合物等のフォトクロミック化合物を含んでなる硬化性組成物。

(2) 003-128713 (P2003-128713A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)光塩基発生化合物

(B)エポキシ基を有するラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体

(C)フォトクロミック化合物

を含有してなることを特徴とするフォトクロミック性硬化性組成物。

【請求項2】請求項1記載のフォトクロミック性硬化性組成物の硬化体により、基材の少なくとも一面が被覆されてなるフォトクロミック光学材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、眼鏡レンズや眼鏡レンズのコーティング剤等に好適に使用されるフォトクロミック性の硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】フォトクロミズムとは、ある化合物に太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり、光の照射をやめて暗所におくと元の色に戻る可逆作用のことであり、様々な用途に応用されている。

【0003】例えば、眼鏡レンズの分野においてもフォトクロミズムが応用されており、上記のような性質を有する各種フォトクロミック化合物を添加した重合性単量体を硬化させることによりフォトクロミック性を有するプラスチックレンズが得られている。また、フォトクロミック化合物としてもこのような用途に好適に使用できるフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、クロメン化合物等が見い出されている。

【0004】しかしながらこれらフォトクロミック化合物は、繰返し発色退色により徐々に発色濃度が低下したり色調が変化したりすることが多い、即ち十分な耐久性を有していないという問題点があった。それに対し本発明者らは、前記重合性単量体の成分としてエポキシ基を有するラジカル重合性単量体を配合することにより耐久性を向上させることができることを見出し、既に提案している(特開平5-306392号)。

【0005】一方、フォトクロミック化合物と重合性単量体を主成分とする硬化性組成物は、従来熱重合により硬化させていたが、近年、製造時間の短縮等を目的として光重合による硬化が主流となりつつある。光重合をさせる場合には、紫外または可視光の照射によってラジカル重合開始能を発現する化合物(光触媒)に加えて、アミン化合物のような塩基性化合物を併用することも行われている。塩基性化合物を併用することにより、光触媒の光重合開始能が増幅される。

【0006】またそれとは別に、フォトクロミック性を有する眼鏡レンズを得るために、レンズ自体にフォトクロミック化合物を配合するのではなく、眼鏡レンズをフォトクロミック性を有する層(コーティング層)で被覆する

方法が提案されている。このような方法としては、米国特許第5914174号、WO01/02449号等に提案されているが、これらに記載されているコーティング剤では、基材レンズとコーティング層との密着性が不十分であった。

【0007】一般的に、コーティング層の密着性を向上させる手法として、サンドブラッシュといった表面を研磨する方法、アルカリ処理で表面をエッチングし、加水分解により表面に活性基を持たせる方法、またはプラズマ、コロナ放電処理により基材表面を活性化させる方法などの表面処理が知られている。しかし、これらの処理のみを用いて密着させるためには、長時間の加熱処理が必要場合が多く、光学的に精密さが要求されるレンズ用途には今一つ実用レベルまで至っていない。そこで本発明者らは短時間の穏和な条件を用いて密着性を向上させる方法として、シリルモノマーとアミン化合物を添加した硬化性組成物が高い密着性を有することを見出し既に提案している(特願2001-227374)以上のように、フォトクロミック化合物とラジカル重合性単量体からなる硬化性組成物に対し、塩基性化合物を配合することは種々利点があり、その要求も少なくない。しかしながら前記の如く、フォトクロミック化合物の耐久性向上のために、エポキシ基を有するラジカル重合性単量体を配合した場合には、塩基性化合物を配合すると以下のような問題点が生じる。

【0008】即ち、塩基性化合物は一般にエポキシ基の開環・重合触媒となるため、両成分を同一包装にて保存しておくとこれら両成分が反応してしまう。したがって、すくなくとも塩基性化合物を含む包装と、エポキシ基を有するラジカル重合性単量体を含む包装の2つの包装とにわけて保存しておき、使用直前に混合する方法をとらねばならず、使用時に手間がかかり、また混合ミスを生じる危険性があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記課題を解決し、フォトクロミック化合物の耐久性に優れ、かつ一液で保存可能であり、また、コーティング材として用いたときには眼鏡レンズ等の基材との密着性にも優れる硬化性組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、フォトクロミック化合物、エポキシ基を有するラジカル重合性単量体に加え、保存中は中性化合物であるが光照射により分解し塩基性物質を発生する化合物を配合することにより、フォトクロミック化合物と併存させても高い保存安定性を有し、かつ使用時に適当な光を照射することにより塩基性化合物を配合した場合と同等の効果を発現することを見出し、本発明を完成した。

【0011】即ち本発明は、(A)光塩基発生化合物、

(3) 003-128713 (P2003-128713A)

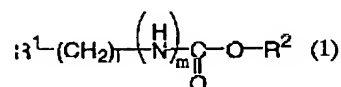
(B) エポキシ基を有するラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体、及び(C) フォトクロミック化合物を含有してなることを特徴とするフォトクロミック性硬化性組成物である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の硬化性組成物の第1成分は、光塩基発生化合物である。光塩基発生化合物とは光照射によって塩基性化合物を生成する化合物であり、本発明で使用される光塩基発生化合物としては、光照射により塩基性基を有する化合物を生成する化合物であれば特に限定されない。なお本発明においては、光塩基発生化合物には光照射により直接アミン化合物等の塩基性基を有する化合物を生成するものだけでなく、アシルオキシムのように、光照射でイミノ化合物を生成し、続く加水分解によりアミン化合物を生成するような、光照射によりアミン前駆体を生成する化合物も含まれる。好適に使用できる光塩基発生化合物としては、下記一般式(1)～(4)で示されるものが挙げられる。

【0013】

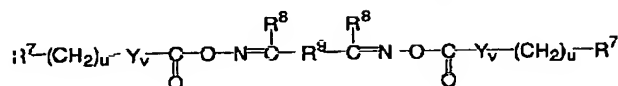
【化1】



【0014】〔式中、 R^1 は直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基（アルコキシ基で置換されていても良い）、置換若しくは非置換の芳香族炭化水素基、又はラジカル重合性基を示し、 R^2 は下記式(A)〕

【0015】

【化2】

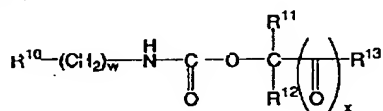


(3)

【0022】〔式中、 R^7 は前記式(1)で述べた R^1 と同義であり、 R^8 は炭素数1から10のアルキル基、 R^9 は炭素数2～10のアルキレン基、 Y はNHまたは酸素原子を示し、 u は0～10の整数、 v は0または1である。〕

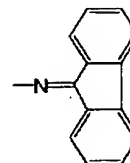
【0023】

【化6】



(4)

【0024】〔式中、 R^{10} は前記式(1)で述べた R^1 と同義であり、 R^{11} 、 R^{12} は各々独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、または、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基を示し、 R^{13} は置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基を示し、 w は0～10の整数、 x は0または1である。〕上記一般式(1)において、 R^1 はアル

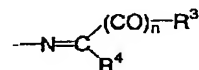


(A)

【0016】で示される基、または下記式(B)

【0017】

【化3】

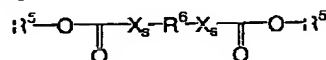


(B)

【0018】〔式中、 R^3 、 R^4 は各々独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状アルキル基（芳香族環で置換されていてもよい）、または置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基を示し、 n は0または1である。〕で表される基であり、 m は0または1であり、 l は0～10の整数である。〕

【0019】

【化4】



(2)

【0020】〔式中 R^5 は前記式(1)で述べた R^2 と同義であり、 R^6 は炭素数2から20のアルキレン基、 X はNHまたは酸素原子を示し、 s は0または1である。〕

【0021】

【化5】

コキシ基（好ましくは炭素数1～6のアルコキシ基）で置換されていてもよい直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基（好ましくは炭素数1～10のアルキル基）、炭素数6～14の置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、又はラジカル重合性基である。当該アルキル基は特に限定されるものではないが、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、シクロペンチル基、 n -ヘキシル基、1-メチルペンチル基、1-エチルブチル基、2-メチルペンチル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、メトキシメチル基、エトキシエチル基、エトキシブチル基等が例示される。

【0025】また、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等が具体的に例示され、当該芳香族炭化水素基の置換基も特に限定されるものではなく、メチル基、エチル基等の炭素数1～5のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～5の

(4) 003-128713 (P2003-128713A)

アルコキシ基、アセチル基、プロピオニル基等の炭素数2～5のアシル基、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等が例示される。さらに上記、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基及び炭素数2～5のアシル基はハロゲン原子等でさらに置換されていても良い。

【0026】ラジカル重合性基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基等が例示される。

【0027】前記一般式(2)における R^6 は炭素数2～20のアルキレン基を示し、具体的にはエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基が例示される。

【0028】前記一般式(3)における R^8 は炭素数1～10のアルキル基を示し、該アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良く、具体的にはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、シクロペンチル基、 n -ヘキシル基、1-メチルペンチル基、1-エチルブチル基、2-メチルペンチル基、オクチル基、デシル基等が例示され、また R^9 は炭素数2～10のアルキレン基を示し、具体的にはエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基等が例示される。

【0029】前記一般式(4)における R^{11} 、 R^{12} は各々独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、または置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基である。炭素数1～5のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が例示され、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基としては前記一般式(1)における R^1 として説明したものと同一ものが具体的に例示される。また R^{13} は置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基であり、やはり前記一般式(1)における R^1 として説明したものと同一ものが具体的に例示される。

【0030】また、これら一般式(1)における R^2 、一般式(2)における R^5 、一般式(3)における R^7 及び一般式(4)における R^{10} が前記式(B)で示される基である場合の当該基における R^3 及び R^4 は各々独立に水素原子、直鎖状又は分枝状のアルキル基、置換又は非置換の芳香族炭化水素基である。

【0031】直鎖状又は分枝状のアルキル基は特に限定されるものではないが、炭素数1～20のアルキル基であるのが好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、シクロペンチル基、 n -ヘキシル基、1-メチルペンチル基、1-エチルブチル基、2-メチルペンチル基、 n -オクチル基、 n -デシル基等が例示される。また、当該アルキル基はフェニル基、ナフチル基、トリル基等の炭素数6～14の芳香族環により置換されていてもよい。

【0032】また置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基としては、前記 R^1 として例示したものと同一ものが

具体的に例示される。

【0033】上記一般式で表される光塩基発生化合物のなかでも、初期着色がなく、眼鏡レンズ等の用途に好適に使用でき、また、塩基の発生効率が高い点で、紫外光により塩基を発生する光塩基発生化合物が好適に使用できる。

【0034】好適に使用できる光塩基発生化合物を具体的に例示すると、0-フェニルカルバモイルアセトフェノンオキシム、0-フェニルカルバモイルベンゾフェノンオキシム、0-フェニルカルバモイル-2-アセトナフトンオキシム、0-フェニルカルバモイルフルオレノンオキシム、0-フェニルアセチルアセトフェノンオキシム、0-フェニルアセチルベンゾフェノンオキシム、0-フェニルアセチル-2-アセトナフトンオキシム、0-フェニルアセチルフルオレノンオキシム、0-ベンゾイルアセトフェノンオキシム、0-ベンゾイルベンゾフェノンオキシム、0-ベンゾイル-2-アセトナフトンオキシム、0-ベンゾイルフルオレノンオキシム、0-(メタ)アクリロイルアセトフェノンオキシム、0-(メタ)アクリロイルベンゾフェノンオキシム、0-(メタ)アクリロイル-2-アセトナフトンオキシム、0-(メタ)アクリロイルフルオレノンオキシム、0-1(又は2)-ナフトイルアセトフェノンオキシム、0-1(又は2)-ナフトイルベンゾフェノンオキシム、0-1(又は2)-ナフトイル-2-アセトナフトンオキシム、0-1(又は2)-ナフトイルフルオレノンオキシム、0-ビバロイルアセトフェノンオキシム、0-ビバロイルベンゾフェノンオキシム、0-ビバロイル-2-アセトナフトンオキシム、0-ビバロイルフルオレノンオキシム、0、0'-グルタリルジアセトフェノンオキシム、0、0'-グルタリルジベンゾフェノンオキシム、0、0'-グルタリルジ(2-アセトナフトンオキシム)、0、0'-グルタリルジフルオレノンオキシム、0、0'-スクシニルジベンゾフェノンオキシム、0、0'-スクシニルジ(2-アセトナフトンオキシム)、0、0'-スクシニルジフルオレノンオキシム、2-オキシ-1, 2-ジフェニルエチル N -シクロヘキシルカーバメート、2-オキシ-1-(3, 5-ジメトキシフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)エチル N -シクロヘキシルカーバメート、1-メチル-1-フェニルエチル N -シクロヘキシルカーバメート等があげられる。

【0035】なお、これらの光塩基発生化合物は単独で用いてもよく、複数種を混合して用いてもよい。

【0036】これら光塩基発生化合物の配合量はその効果を発現する範囲であれば特に限定されないが、好ましくは配合される全てのラジカル重合性単量体100質量部に対して0.1～20質量部であり、より好ましくは0.5～10質量部である。0.1質量部以上とすることによりコーティング層と基材の密着性の向上が特に効

(5) 003-128713 (P2003-128713A)

果的となり、また20質量部以下とすることにより、得られる硬化体の変色(黄変)のないものとするのが容易となる。

【0037】本発明の硬化性組成物における第二の成分は、エポキシ基を有するラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体である。ラジカル重合性単量体として、エポキシ基を有するラジカル重合性単量体を配合することにより、フォトクロミック化合物の経時的な劣化を抑制し、長期にわたり色ずれの少ない優れたフォトクロミック材料を得ることが容易となる。また、本発明の硬化性組成物をコーティング材として使用する際に、基材との密着性を向上させる効果を有する。

【0038】当該エポキシ基を有するラジカル重合性単量体としては、分子内にラジカル重合性不飽和基と、エポキシ基を少なくとも各々一つ有する化合物であれば特に限定されず公知の化合物を使用できるが、重合性や入手・合成の容易さ、安定性等を考慮すると、重合性不飽和基として(メタ)アクリル基を有する化合物が好ましい。

【0039】このようなエポキシ基を有するラジカル重合性単量体を具体的に例示すると、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルメタクリレート、ビスフェノールA-モノグリシジルエーテルメタクリレート、4-グリシジルオキシメタクリレート、3-(グリシジル-2-オキシエトキシ)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-(グリシジルオキシ-1-イソプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-グリシジルオキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、平均分子量540のグリシジルオキシポリエチレングリコールメタアクリレート等が挙げられる。

【0040】上記エポキシ基を有するラジカル重合性単量体は、単一の種類のものでよいし、複数の種類のもので併用することもできる。

【0041】本発明の硬化性組成物をコーティング材として使用する場合には、上記、ラジカル重合性単量体として、エポキシ基を有するラジカル重合性単量体に加えて、シラノール基($\equiv\text{Si}-\text{OH}$)又は加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体を併用することが好ましい。このようなラジカル重合性単量体を配合することにより、基材との密着性をより優れたものとすることができ、さらには、必要に応じてフォトクロミックコーティング層を被覆するために用いられるハードコート層との接着性も著しく改善することができる。

【0042】このようなラジカル重合性単量体としては、分子内にシラノール基($\equiv\text{Si}-\text{OH}$)又は加水分解によりシラノール基を生成する基と、ラジカル重合性不飽和基を少なくとも各々一つ有する化合物であれば、

公知の化合物をなんら制限することなく使用できる。

【0043】なお当該加水分解によりシラノール基を生成する基を具体的に例示すると、アルコキシシリル基($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{R}$; Rはアルキル基)、アリールオキシシリル基($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ar}$; Arは置換されていても良いアリール基)、ハロゲン化シリル基($\equiv\text{Si}-\text{X}$; Xはハロゲン原子)、シリルオキシシリル基(ジシロキサン結合; $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$)等が挙げられ、これら加水分解によりシラノール基を生成する基のなかでも、シラノール基の生成のしやすさ、合成や保存の容易さ、反応によりケイ素原子から脱離した基が硬化体の物性に与える影響の少なさ等から、アルコキシシリル基又はシリルオキシシリル基であることが好ましく、炭素数1~4のアルコキシシリル基を含むアルコキシシリル基であることがより好ましく、メトキシシリル基またはエトキシシリル基であることが最も好ましい。

【0044】また重合性不飽和基としては、(メタ)アクリル基であるのが特に好ましい。

【0045】このようなシラノール基又は加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体を具体的に例示すると、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、(3-アクリロイルオキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、(3-アクリロイルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-アクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、3-(N-アリルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、アリルジメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-アミノフェノキシジメチルビニルシラン、4-アミノフェノキシジメチルビニルシラン、3-(3-アミノプロポキシ)-3,3-ジメチル-1-プロペニルトリメトキシシラン、ブテニルトリエトキシシラン、2-(クロロメチル)アリルトリメトキシシラン、ジエトキシビニルシラン、1,3-ジビニルテトラエトキシジシロキサン、ドコセニルトリエトキシシラン、O-(メタクリロイルオキシエチル)-N-(トリエトキシシリルプロピル)ウレタン、N-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシエトキシトリメチルシラン、(メタクリロイルオキシメチル)ジメチルエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルトリス(メトキシエトキシ)シラン、7-オクテニルトリメトキシシラン、1,3-ビス(メタクリロイルオキシ)-2-トリメチルシロキシプロパン、テトラキス(2-メタクリロイルオキシ

(6) 003-128713 (P2003-128713A)

シエトキシ) シラン、トリビニルエトキシシラン、トリビニルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルジフェニルエトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、O- (ビニロキシエチル) -N- (トリエトキシシリルプロピル) ウレタン、ビニロキシトリメチルシラン、ビニルフェニルジエトキシシラン、ビニルフェニルメチルメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリーホートキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロペノキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリス (2-メトキシエトキシ) シラン等を挙げることができる。

【0046】これらシラノール基又は加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体は単一の種類のものを用いても良いし、複数の種類のものを併用してもよい。

【0047】また、上記シラノール基又は加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体に代えて、イソシアネート基 (-NCO) を有するラジカル重合性単量体を配合しても同等の効果を得ることができる。当該イソシアネート基を有するラジカル重合性単量体としては、特に限定されず公知の化合物を使用することができ、具体的には、2-イソシアナトエトキシメタクリレート、4- (2-イソシアナトイソプロピル) スチレン等が挙げられる。

【0048】本発明の硬化性組成物においては、得られる硬化体の機械的物性や、フォトクロミック特性を良好なものとするために、ラジカル重合性単量体として、上記エポキシ基を有するラジカル重合性単量体及び、シラノール基又は加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体及びイソシアネート基を有するラジカル重合性単量体以外のラジカル重合性単量体 (以下、その他のラジカル重合性単量体) が配合されていることが好ましい。

【0049】その他のラジカル重合性単量体は、硬化性組成物の用途や得ようとする物性に応じ適宜選択、配合すればよく、公知の化合物が特に制限されず使用できる。

【0050】硬化性に優れ、また硬化後の機械的物性も優れている点で、ラジカル重合性不飽和基を複数有するラジカル重合性単量体 (以下、その他の多官能ラジカル重合性単量体) を配合することが好ましい。また、重合性不飽和基としては、(メタ) アクリル基を有す化合物が好ましい。

【0051】本発明の硬化性組成物の配合成分として好適に使用できる、その他の多官能ラジカル重合性単量体を具体的に例示すると、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレ-

ト、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ウレタンオリゴマーテトラアクリレート、ウレタンオリゴマーヘキサメタクリレート、ウレタンオリゴマーヘキサアクリレート、ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート、ポリエステルオリゴマーテトラアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート等の重合性不飽和基として (メタ) アクリル基を3~6つ有すラジカル重合性単量体; エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリアロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート、ノナエチレングリコールジメタクリレート、ノナプロピレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2, 2-ビス (4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジプロモ-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル) プロパン、1, 4-ブチレングリコールチレンジメタクリレート、1, 9-ノニレングリコールジメタクリレート、ネオペンチレングリコールジメタクリレート、1, 2-ビス (メタクリロイルチオ) エタン、ビス (2-アクリロイルチオエチル) エーテル、1, 4-ビス (メタクリロイルチオメチル) ベンゼン等の重合性不飽和基として (メタ) アクリル基を2つ有すラジカル重合性単量体等を挙げることができる。

【0052】また、(メタ) アクリル基以外のラジカル重合性不飽和基を有すその他の多官能ラジカル重合性単量体として、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、酒石酸ジアリル、こはく酸ジアリル、ジアリルフマレート、クロレンド酸ジアリル、ヘキサフタル酸ジアリル、アリルジグリコールカーボネート等が挙げられる。

【0053】これら多官能ラジカル重合性単量体は、種類の異なる複数の化合物を併用して配合しても構わない。

【0054】さらに本発明の硬化性組成物には必要に応じて、その他のラジカル重合性単量体として、ラジカル

(7) 003-128713 (P2003-128713A)

重合性不飽和基を一つだけ有す化合物（以下、その他の単官能ラジカル重合性単量体）を配合しても良い。

【0055】このようなその他の単官能ラジカル重合性単量体としては、特に限定されず公知の重合性単量体が何ら制限なく使用でき、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ビフェニル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、オレイルメタクリレート、ネロールメタクリレート、ゲラニオールメタクリレート、リナロールメタクリレート、ファルネソールメタクリレート、メチルチオアクリレート、ベンジルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート、フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル、スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレンジイマー、プロモスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらその他の単官能ラジカル重合性単量体は複数の種類のものを併用してもよい。

【0056】本発明の硬化性組成物においては、上記、各ラジカル重合性単量体は必要に応じて適宜その種類及び量を選択して配合すればよいが、硬化体のフォトクロミック特性及び基材への密着性の観点から、エポキシ基を有するラジカル重合性単量体に加え、加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体及び多官能ラジカル重合性単量体を併用するのが好ましい。

【0057】その配合比としては、配合される全ての重合性単量体100質量部中、エポキシ基を有するラジカル重合性単量体が1〜50質量部（好ましくは1〜20質量部）、加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体が1〜50質量部（好ましくは1〜20質量部）、多官能ラジカル重合性単量体が5〜95質量部（好ましくは10〜90質量部）であるのが好ましい。

【0058】本発明において第3成分として使用されるフォトクロミック化合物は、公知のフォトクロミック化合物を何ら制限なく使用することができる。例えば、フルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、クロメン化合物等のフォトクロミック化合物がよく知られており、本発明においては、これらのフォトクロミック化合物を使用することができる。

【0059】上記のフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物およびクロメン化合物としては、例えば特開平2-28154号公報、特開昭62-288830公報、WO94/22850号明細書、WO96/14596号明細書など記載されている化合物が好適に使用できる。

【0060】また、優れたフォトクロミック性を有する化合物として本発明者等が新たに見出し、特許出願中の化合物（特開2001-114775号、特開2001-031670号、特開

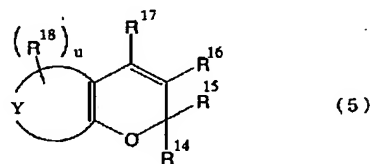
2001-011067号、特開2001-011066号、特開2000-347346号、特開2000-344762号、特開2000-344761号、特開2000-327676号、特開2000-327675号、特開2000-256347号、特開2000-229976号、特開2000-229975号、特開2000-229974号、特開2000-229973号、特開2000-229972号、特開2000-219687号、特開2000-219686号、特開2000-219685号、特開平11-322739号、特開平11-286484号、特開平11-279171号、特開平10-298176号、特開平09-218301号、特開平09-124645号、特開平08-295690号、特開平08-176139号、特開平08-157467号等）も好適に使用することができる。

【0061】これらフォトクロミック化合物の中でも、クロメン系フォトクロミック化合物は、フォトクロミック特性の耐久性が他のフォトクロミック化合物に比べ高く、さらに本発明によるフォトクロミック特性の発色濃度および退色速度の向上が他のフォトクロミック化合物に比べて特に大きいため特に好適に使用することができる。さらにこれらクロメン系フォトクロミック化合物中でもその分子量が540以上の化合物は、本発明によるフォトクロミック特性の発色濃度および退色速度の向上が他のクロメン系フォトクロミック化合物に比べて特に大きいため好適に使用することができる。

【0062】本発明において好適に使用できるクロメン化合物としては、下記一般式（5）で示される化合物が挙げられる。

【0063】

【化7】

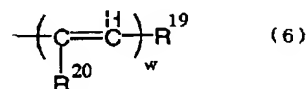


(5)

【0064】式中、R¹⁴およびR¹⁵は、それぞれ独立に、下記式（6）

【0065】

【化8】

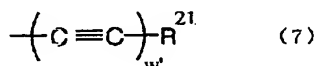


(6)

【0066】（式中、R¹⁹は、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは非置換の芳香族複素環基であり、R²⁰は、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子であり、wは1〜3の整数である。）で示される基、下記式（7）

【0067】

【化9】



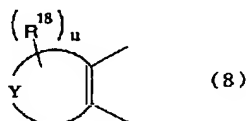
(7)

(8) 003-128713 (P2003-128713A)

【0068】(式中、 R^{14} は、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、または置換もしくは非置換の芳香族複素環基であり、 w' は1～3の整数である。)で示される基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族複素環基、又はアルキル基を示すか、又は R^{14} と R^{15} とが一緒になって脂肪族炭化水素環もしくは芳香族炭化水素環を構成しており、 R^{16} 及び R^{17} は各々独立に水素原子であるか、またはアルキル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、アラルキル基、ヒドロキシ基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とピラン環とが結合する置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基からなる群から選ばれる置換基であり、下記式(8)

【0069】

【化10】



【0070】で示される基は、芳香族炭化水素基または不飽和複素環基であって、当該基の置換基である R^{18} は前記 R^{16} 、 R^{17} と同義の置換基(但し、該 R^{18} が窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とピラン環とが結合する置換もしくは非置換の複素環基又は縮合複素環基である場合は、該窒素原子は上記式(8)で示される基と結合している)であり、 u は0～6の整数である。} 上記式(6)、上記式(7)または上述の R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} における置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基としては、前記一般式(1)における R^1 として説明したものと同一ものが具体的に例示される。また非置換の芳香族複素環基としてはピリジル基、フリル基等が具体的に例示され、置換基によって置換される場合の置換基としては、上記芳香族炭化水素基における置換基と同じものが例示される。

【0071】また、上記式(6)、または上述の R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} におけるアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が具体的に例示され、上記式(6)、または上述の R^{16} 及び R^{17} におけるハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子が具体的に例示される。

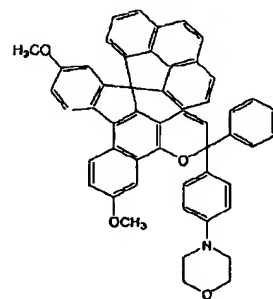
【0072】 R^{16} 及び R^{17} におけるアルコキシ基としては炭素数1～10のものが好ましく、メトキシ基、エトキシ基、プロトキシ基等が具体的に例示され、アラルコキシ基としてはフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数6～14のものが、アラルキル基としてはフ

エニルメチル基、2-フェニルエチル基等の炭素数7～20のものが好ましい。また、 R^{16} 及び R^{17} における置換アミノ基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～10のアルキル基で置換されたものや、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等が例示される。

【0073】さらに好ましい本発明のクロメン化合物を具体的に例示すると下記構造のクロメン化合物を挙げることができる。

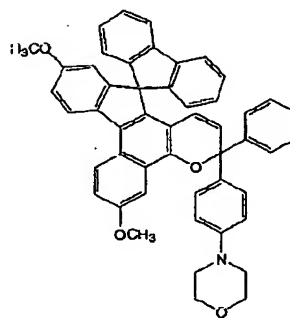
【0074】

【化11】



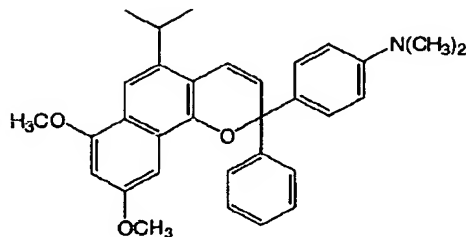
【0075】

【化12】



【0076】

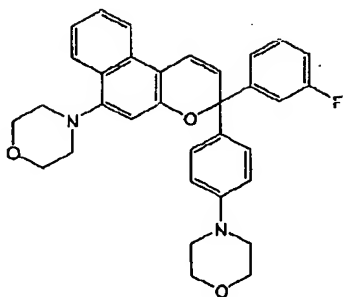
【化13】



【0077】

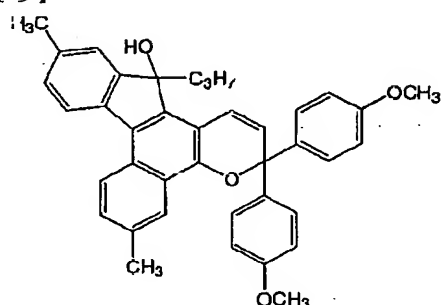
【化14】

(9) 003-128713 (P2003-128713A)



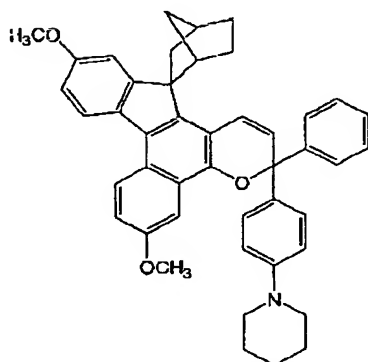
【0078】

【化15】



【0079】

【化16】



【0080】本発明の硬化性組成物におけるフォトクロミック化合物の配合量は、多いほうが発色時の発色濃度を高いものとできる一方で、少ないほうがラジカル重合性単量体に均一に溶解し、発色濃度のむらの発生をなくし易く、且つコスト的にも有利であるため、配合される全てのラジカル重合性単量体100質量部に対して、0.001~20質量部、好ましくは0.005~15質量部、さらに好ましくは0.01~10質量部の範囲である。

【0081】本発明の硬化性組成物には、フォトクロミック化合物の耐久性の向上、発色速度の向上、退色速度の向上や成形性の向上のために、さらに界面活性剤、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料、可塑剤等の添加剤を添加しても良い。

添加するこれら添加剤としては、公知の化合物が何ら制限なく使用される。

【0082】例えば、界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系の何れも使用できるが、重合性単量体への溶解性からノニオン系界面活性剤を用いるのが好ましい。好適に使用できるノニオン性界面活性剤を具体的に挙げると、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、デカグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール・ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロール・フィトスタノール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油・硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン・ラノリンアルコール・ミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミン・脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物、単一鎖ポリオキシエチレンアルキルエーテル等を挙げることができる。界面活性剤の使用に当たっては、2種以上を混合して使用しても良い。界面活性剤の添加量は、全てのラジカル重合性単量体の合計100質量部に対し、0.1~20質量部の範囲が好ましい。

【0083】また、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤としては、ヒンダードアミン光安定剤、ヒンダードフェノール酸化防止剤、フェノール系ラジカル補足剤、イオウ系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物等を好適に使用できる。これら酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤は、2種以上を混合して使用しても良い。さらにこれらの非重合性化合物の使用に当たっては、界面活性剤と酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤を併用して使用しても良い。これら酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤の添加量は、全てのラジカル重合性単量体の合計100質量部に対し、0.001~20質量部の範囲であるのが好ましい。

【0084】本発明の硬化性組成物は、眼鏡レンズ等の光学材料の表面に塗布・硬化させてフォトクロミック性を有す皮膜を形成させる材料である、フォトクロミック性コーティング材として特に好適に使用できる。

【0085】本発明の硬化性組成物をレンズの表面に塗布する方法としては、スピンコートあるいはディップスピンコート等の公知の方法を制限なく用いることができる。その後、公知の方法で硬化することによりフォトクロミック性を示す光学材料を得ることができる。

【0086】本発明の硬化性組成物の硬化方法としては

(0) 1 0 3 - 1 2 8 7 1 3 (P 2 0 0 3 - 1 2 8 7 1 3 A)

特に限定されず、用いるモノマーの種類に応じた公知の重合方法を採用することができる。ただし、いずれの方法を用いた場合でも、組成物中に含まれる光塩基発生化合物を分解させるために光照射（好ましくは紫外線照射）が行われる。光を照射するのは、硬化性組成物を硬化させる前でも後でもかまわず、あるいは硬化に使用する光を利用してもよい。なお、眼鏡レンズ及びそのコーティング材料として用いる場合には、本発明の硬化性組成物に配合される各成分としては、得られる眼鏡レンズを無色透明なものとするために可視部に吸収のないものが好ましい。従って、上述の光塩基発生化合物を分解させるための光、及び硬化のための光としては紫外光（特に400nm～250nmの波長）を用いることが好ましい。

【0087】また重合開始手段として、種々の過酸化物質やアゾ化合物などのラジカル重合開始剤の使用、またはベンゾフェノン誘導体、アセトフェノン誘導体などの光重合開始剤の使用、あるいは両者の併用によっても行うことができる。

【0088】ラジカル重合開始剤としては、特に限定されず、公知のものが使用できるが、代表的なものを例示すると、ベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；ト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ト-ブチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカネート、ト-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシカーボネート等のパーカーボネート類；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カーボニトリル)等のアゾ化合物等が挙げられる。

【0089】該過酸化物質またはアゾ化合物の配合量は、重合条件や開始剤の種類、前記本発明の硬化性組成物の種類や組成によって異なり、一概に限定できないが、一般には、全てのラジカル重合性単量体の合計100質量部に対して0.01～10質量部の範囲で用いるのが好適である。

【0090】また紫外線を含む活性エネルギー線を用いた光重合をおこなう際は、光重合開始剤としては、特に限定されず公知のものがなん制限なく使用できるが、代表的なものを例示すると、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾフェノール、アエトフェノン4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルメ

チルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-イソプロピルチオオキサントン、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキシド)、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-フェニルフォスフィンオキシド)、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニル-フォスフィンオキシド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-プロタン-1等が挙げられる。これら光重合開始剤は、全てのラジカル重合性単量体の合計100質量部に対して0.001～5質量部の範囲で用いるのが一般的である。

【0091】上述のようにして得られるコーティング層の厚さは特に限定されないが、フォトクロミック化合物濃度が低くても充分な発色濃度が得られ、またフォトクロミック特性の耐久性も良好なため、該厚さは比較的厚い方が好ましい。しかしながら一方で、コーティング層の厚さが厚い方が初期の黄色さも増加するため、該コーティング層厚さは10～100μmであるのが好ましく、20～50μmであるのがより好ましい。このような厚めのコーティング厚さとするには、硬化性組成物の25℃における粘度を20～500cP、好適には50～300cP、より好適には60～200cPとすることによって容易に達成できる。

【0092】このようにして得られたフォトクロミック層にてコーティングされた眼鏡レンズはそのまま用いても良いが、さらに、公知の方法に従ってハードコート層を設けたり、反射防止処理、帯電防止処理等を行なうことも好ましい。

【0093】また、コーティング材として用いるのではなく、本発明の硬化性組成物をそのまま単独で硬化させて眼鏡レンズ等の光学材料とすることも無論可能である。

【0094】

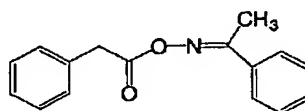
【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0095】以下に使用した化合物の略号と名称を示す。

・光塩基発生化合物
オキシム誘導体1

【0096】

【化17】

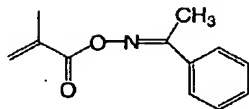


【0097】オキシム誘導体2

【0098】

(1) 03-128713 (P2003-128713A)

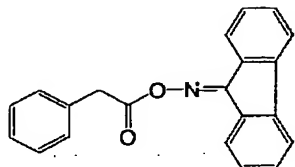
【化18】



【0099】オキシム誘導体3

【0100】

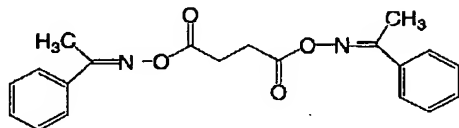
【化19】



【0101】オキシム誘導体4

【0102】

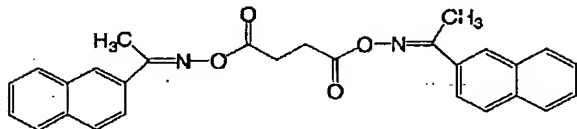
【化20】



【0103】オキシム誘導体5

【0104】

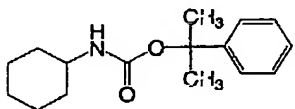
【化21】



【0105】カルバミン酸誘導体1

【0106】

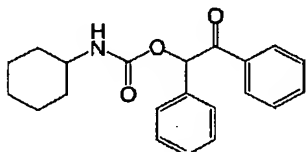
【化22】



【0107】カルバミン酸誘導体2

【0108】

【化23】



【0109】・ラジカル重合性単量体

GMA：グリシジルメタアクリレート

TMPT：トリメチロールプロパントリメタクリレート

EB1830（ダイセル・ユーシービー製）：分子量45000～55000の多官能ポリエステルアクリレート

9GDA：平均分子量532のポリエチレングリコールジアクリレート

BPEオリゴ：平均分子量776の2，2-ビス（4-アクリロイルオキシポリエチレングリコールフェニル）プロパン

BPE：2，2-ビス（4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル）プロパン

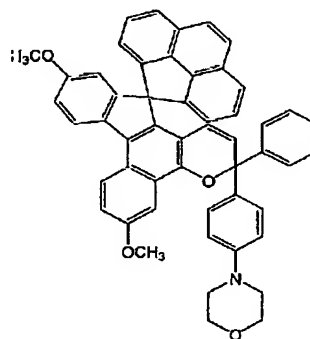
TMSiMA：γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン

・フォトクロミック化合物

クロメン1

【0110】

【化24】



【0111】・光重合開始剤

CGI184：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

CGI403：ビス（2，6-ジメトキシベンゾイル-2，4，4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド

・アミン化合物

MDEA：N-メチルジエタノールアミン

DBU：1，8-ジアザビシクロ[5，4，0]-7-ウンデセン

実施例1

TMPT20質量部、BPEオリゴ40質量部、EB1830：15質量部、9GDA15質量部、GMA10質量部からなる重合性単量体混合物（以下、組成Aの重合性単量体）に、さらにクロメン1を3質量部、オキシム誘導体1を5質量部を添加し十分に混合した。

【0112】この混合液を遮光下、40℃で加熱攪拌し、保存安定性の加速試験を行なった。12時間後に懸濁が生じなかった場合を○、生じた場合を×として評価し、その結果を表1に示した。

【0113】

【表1】

(2) 03-128713 (P2003-128713A)

	重合性単量体 混合物	光塩基発生化合物	アミン化合物	保存安定性
実施例1	組成A	オキシム誘導体1	—	○
実施例2	組成A	カルバミン酸誘導体1	—	○
実施例3	組成B	オキシム誘導体2	—	○
実施例4	組成B	カルバミン酸誘導体2	—	○
比較例1	組成A	—	MDEA	×
比較例2	組成A	—	DJU	×
比較例3	組成B	—	MDEA	×

【0114】実施例2

光塩基発生化合物としてオキシム誘導体1に代えて、カルバミン酸誘導体1を5質量部配合した以外は実施例1と同様にして保存安定性を評価した。結果は表1に示した。

【0115】実施例3

TMPT20質量部、BPE40質量部、9GDA30質量部、GMA10質量部からなる重合性単量体混合物（以下、組成Bの重合性単量体）に、クロメン1を3質量部、オキシム誘導体2を5質量部を添加し十分に混合し、これを用いて実施例1と同様にして保存安定性を評価した。結果は表1に示した。

【0116】実施例4

光塩基発生化合物としてオキシム誘導体2に代えて、カルバミン酸誘導体2を5質量部配合した以外は実施例3と同様にして混合液を調製し、保存安定性を評価した。結果は表1に示した。

【0117】比較例1～3

光塩基発生化合物に代え、表3に示すアミン化合物を5質量部用いて、実施例1と同様にして保存安定性を評価した。用いた重合性単量体の組成とアミン化合物、及び評価結果を表1に示した。

【0118】実施例5

前記組成Aの重合性単量体に、さらにシリルモノマーであるTMSiMAを5質量部、フォトクロミック化合物としてクロメン1を3質量部、光塩基発生化合物としてオキシム誘導体1を5質量部、重合開始剤としてCGI184を0.4質量部およびCGI403を0.1質量部添加し十分に混合し溶液を得た。この溶液について実施例1と同様にして保存安定性を評価した。

【0119】また、この溶液の約2gをMIKASA製スピコーター1H-DX2を用いて、厚さ2mmのプラスチックレンズ（CR39）の表面に、回転数50r.p.mで40秒→200r.p.mで2秒→400r.p.mで1秒の条件でスピコートした。続いて窒素ガス雰囲気中で出力120/cmの無電極ランプを用いて3分間照射し、塗膜を硬化させた。その後さらに120℃で2時間加熱した。なお用いたプラスチックレンズはコーティン

グ前に株式会社キーエンス製ST-7000を用いて大気圧プラズマ処理し、水で洗浄後、乾燥させることによって表面改質しておいた。

【0120】得られたフォトクロコーティング層を有するレンズを試料とし、これに、浜松ホトニクス製のキセノンランプLE-2480（300W）SHL-100をエアロマスフィルター（コーニング社製）を介して20℃±1℃、重合体表面でのビーム強度365nm=2.4mW/cm²、245nm=24μW/cm²で120秒間照射して発色させ、前記試料のフォトクロミック特性を測定した。各フォトクロミック特性は次の方法で評価し、その結果を表2に示した。

【0121】① 最大吸収波長（λ_{max}）：（株）大塚電子工業製の分光光度計（瞬間マルチチャンネルフォトディテクターMCPD1000）により求めた発色後の最大吸収波長である。該最大吸収波長は、発色時の色調に関係する。

【0122】② 発色濃度 {ε(120)-ε(0)}：前記最大吸収波長における、120秒間光照射した後の吸光度{ε(120)}と上記ε(0)との差。この値が高いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

【0123】③ 退色速度 [t_{1/2}(min.)]：120秒間光照射後、光の照射を止めたときに、試料の前記最大波長における吸光度が{ε(120)-ε(0)}の1/2まで低下するのに要する時間。この時間が短いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

【0124】④ 密着性試験：先端が鋭利なカッターナイフで試料の表面に1mm×1mmのマスを100個つけた後、市販のセロハンテープを貼り付けて、次いで素早く剥がした時のコート膜の剥がれ状態により剥がれの全くないものを○、一部剥がれたものを△、全部剥がれたものを×と表示した。

【0125】⑤ 着色度(YI)：スガ試験機(株)製色差計(SM-4型)の色差計で色差を測定し、着色度をYI値で示した。

【0126】

【表2】

(表3) 103-128713 (P2003-128713A)

	光塩基発生化合物	光塩基発生化合物 添加量(質量部)	重合性単量体 混合物	保存 安定性	$\lambda_{\max}(610\text{nm})$ 発色濃度	退色速度	密着性	YI
実施例5	オキシム誘導体1	5	組成A	○	0.87	1.3	○	27.5
実施例6	オキシム誘導体2	5	組成A	○	0.86	1.4	○	27.1
実施例7	オキシム誘導体3	5	組成A	○	0.86	1.3	○	28.9
実施例8	オキシム誘導体4	5	組成A	○	0.88	1.2	○	27.8
実施例9	オキシム誘導体5	5	組成A	○	0.87	1.3	○	27.7
実施例10	カルバミン酸誘導体1	5	組成A	○	0.87	1.3	○	28.8
実施例11	カルバミン酸誘導体2	5	組成A	○	0.87	1.4	○	28.3
実施例12	オキシム誘導体1	5	組成B	○	0.83	1.5	○	27.6
実施例13	オキシム誘導体2	5	組成B	○	0.81	1.6	○	27.4
実施例14	カルバミン酸誘導体1	5	組成B	○	0.82	1.5	○	28.7
実施例15	カルバミン酸誘導体2	5	組成B	○	0.83	1.5	○	28.6
実施例16	オキシム誘導体1	0.1	組成A	○	0.88	1.3	△	24.1
実施例17	オキシム誘導体1	1	組成A	○	0.87	1.3	○	25.5
実施例18	オキシム誘導体1	10	組成A	○	0.80	1.2	○	29.4
実施例19	オキシム誘導体1	20	組成A	○	0.75	1.2	○	35.8
比較例4	-	0	組成A	○	0.89	1.4	×	23.5
比較例5	-	0	組成B	○	0.83	1.6	×	23.7
比較例6	(アミン化合物) MDEA	(アミン化合物添加量) 5	組成A	×	0.87	1.3	○	27.3

【0127】実施例6～19、比較例4～6
用いた光塩基発生化合物及び重合性単量体混合物を表4
の通りに変えた以外は実施例5と同様にして硬化性組成
物を調製し、これを用いてフォトリソミック硬化体を
得、その物性を評価した。結果を表2に示した。

【0128】上記実施例、比較例の結果から明らかなよ
うに、アミン化合物に代えて光塩基発生化合物を配合し
た本発明の硬化性組成物は、一液にて保存しても良好な
保存安定性を示した。また、アミン化合物を用いた場合
(比較例6)と同等の基材との密着性を示した。

【0129】それに対し、アミン化合物又は光塩基発生
化合物のいずれも含まない硬化性組成物は、基材に全く
接着性を示さなかった。

【0130】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物の構成成分として
光塩基発生化合物を用いることにより、アミン化合物を
用いた場合と同等の各種物性を得ることが可能になり、
かつ、アミン化合物を用いた場合と異なり一液にて保存
しても優れた保存安定性を得ることが可能となる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

G 0 2 C 7/10

C 0 9 D 5/00

Z

// C 0 9 D 5/00

G 0 2 B 1/10

Z

Fターム(参考) 2H006 BE02 BE05

2H048 DA01 DA04 DA09 DA24

2K009 BB11 CC33 CC47 DD02 DD05

DD06 EE01

4J011 PA35 PA43 PA44 PB40 PC02

PC08 QA02 QA03 QA08 QA09

QA12 QA13 QA23 QA24 QA25

QA26 QA32 QA33 QA34 QA37

QA38 QA39 QA43 QA46 QB14

QB16 SA61 UA01 VA01 WA02

4J038 DB231 FA111 FA162 FA271

GA07 JA56 JA73 JB18 JB23

JB30 JB39 NA12 PA17